第36卷 第4期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.4
2016年8月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Aug. 2016

紫外光电子能谱和X射线光电子能谱表征在金属材料腐蚀中的应用

王胜刚 孙 淼 龙 康

中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家 (联合) 实验室 沈阳 110016

摘要:利用紫外光电子能谱 (UPS) 对比表征了纳米和普通晶粒的304不锈钢、工业纯铝以及工业纯铁室温时的价电子结构。利用X射线光电子能谱 (XPS) 表征了上述材料在不同浓度盐酸溶液中浸泡不同时间后,表面氧化膜的电子结构;以及纳米和普通晶粒的304不锈钢在空气中高温氧化 (室温至900 ℃升温阶段,900 ℃下恒温24 h) 后,氧化膜的电子结构。根据这些实验结果建立了金属材料腐蚀性能与材料的价电子结构和氧化膜电子结构之间的关系,提出了金属材料腐蚀性能本征参量概念。

关键词:腐蚀 价电子结构 氧化膜电子结构 X射线光电子能谱 紫外光电子能谱

中图分类号:TG172 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-4537(2016)04-0287-08

Progress in Characterization of Metallic Materials Corrosion by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy

WANG Shenggang, SUN Miao, LONG Kang

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: In fact, the metallic material corrosion process may intrinsically involve subprocesses such as the exchange of valence electron between metallic atoms and ions in corrosive medium, the formation of oxide scale, the migration of corrosive species through the formed oxide scale, and the interaction between oxidation scale and corrosive medium. Therefore, the energy state of the valence electron of components of metallic material may play an important role in the corrosion process, thus for reveal which, ultraviolet photoelectron spectroscope (UPS) and X-ray photoelectron spectroscope (XPS) may become useful tool. Herewith new progress in this respect is subsequently introduced. The valence electron energy state of components for bulk nanocrystalline materials 304 stainless steel (BN-SS304), industrial pure aluminum (BN-Al) and ingot iron (BNII), as well as their counterparts of conventional microcrystalline ones (CP-SS304), (CP-Al) and (CPII) was characterized by UPS at room temperature. The valence electron energy state of components of the oxide scale formed on these metallic materials due to corrosion in hydrochloric acid solutions, and the oxide scales formed on BN-SS304 and CP-SS304 due to air oxidation at 900 ℃ were comparatively studied by XPS. The above aquired results may enable one to establish the relationship between

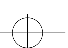
定稿日期:2016-07-19

基金项目:国家自然科学基金项目 (51171199) 和国家重点基础研究发展计划项目 (2010CB934603) 资助

作者简介:王胜刚,男,1970年生,研究员

通讯作者:王胜刚,E-mail:sgwang@imr.ac.cn,研究方向为纳米晶金属材料制备及其相关性能

DOI:10.11902/1005.4537.2016.096



the corrosion performance with the valence electron energy state of components of these metallic materials, and to figure the electron structure of components of the corresponding formed oxide scales, as well. Furthermore, a new concept of intrinsic parameter related with metallic material corrosion was proposed.

key words: corrosion, valence electron structure, oxide scale, XPS, UPS

1 前言

自从腐蚀科学建立以来，无论是电化学腐蚀还是化学腐蚀方面，已经形成了比较完整的、涉及几乎所有不同腐蚀现象或者过程的理论体系、研究和表征以及评价方法，这些工作为推动金属材料腐蚀科学的发展做出了重要贡献[1-4]。在电化学腐蚀方面，人们最初采用浸泡实验和盐雾实验，通过金属材料的失 (增) 重和腐蚀表面形貌评价来研究金属材料腐蚀性能及其机理。随着科学的进步与发展，人们开始利用电化学工作站、扫描电子显微镜、各种不同扫描电子探针技术研究和表征金属材料腐蚀动力学过程，通过这些实验结果评价金属材料的耐腐蚀性能，研究电化学腐蚀机理[5-7]。化学腐蚀方面，人们利用热重分析技术研究金属材料高温氧化的动力学过程，针对不同的金属材料和氧化气氛等条件，建立了相应的高温氧化理论[8]。热腐蚀方面，虽然热腐蚀实验方法本身没有显著的发生变化，但是热腐蚀性能和氧化膜结构表征方法不断提高[9]。

金属材料腐蚀性能及其相关机理涉及到两方面因素，一是金属材料本身，二是腐蚀环境 (包括腐蚀介质、环境温度和腐蚀介质状态等)。金属材料腐蚀研究中，人们往往重视各种腐蚀结果和腐蚀动力学过程的表征。对金属材料本身的表征 (与腐蚀有关) 一般涉及到金属材料的化学成分和相组成、晶粒尺寸以及残余应力分布等[10,11]。人们也习惯于研究金属材料 (或者金属和氧化物薄膜) 的加工参数与腐蚀性能及其机理之间的关系[12,13]。这些工作对于丰富和发展金属材料腐蚀研究起到了重要的推动作用。为了从其他的角度认识和理解金属材料腐蚀的性能及其机理，本文作者介绍了与金属材料腐蚀有关的金属材料价电子结构和氧化膜电子结构，以及这些结构表征与金属材料腐蚀性能及其机理之间逻辑关系等方面的研究进展。

2 金属材料腐蚀的本征过程

对于金属材料表面几乎无氧化膜的电化学腐蚀，其腐蚀过程是原电池反应，即金属原子价电子与腐蚀介质中离子的价电子之间的得失过程[14,15]。如果金属材料在电化学腐蚀过程中，其表面形成了明显的氧化膜或者钝化膜，金属材料的电化学腐蚀过程除了原电池的反应过程之外，还涉及到腐蚀产物在金属材料表面的形成、金属离子和溶液中的离子在氧化膜的输运以及氧化膜或者钝化膜与腐蚀介质交互作用。电化学腐蚀过程中，多数金属材料能够在其表面形成不同厚度和致密度的氧化膜或者钝化膜，它们的电化学腐蚀涉及到上述4个过程[16]。金属材料的化学腐蚀涉及金属原子的价电子与腐蚀介质的价电子直接交换过程、氧化膜在金属材料表面的形成过程、离子在氧化膜中的输运过程以及氧化膜与腐蚀介质的交互作用过程[17]。因此，金属材料腐蚀的本征过程包括氧化膜形成、金属原子与腐蚀介质中的离子之间的价电子交换、腐蚀产物离子在氧化膜中的输运和氧化膜与腐蚀介质的相互作用等过程。金属材料的价电子结构 (价电子的态密度分布、价电子的结合能和表面功函数) 直接决定了原电池反应过程中金属原子的价电子与腐蚀介质中离子价电子之间交换和化学腐蚀过程中金属原子的价电子与腐蚀介质中离子的价电子直接交换的难易程度。氧化膜电子结构与氧化膜形成过程直接相关，也直接决定了氧化膜在腐蚀介质中的化学稳定性和离子在氧化膜中输运的难易程度。因此，金属原子的价电子结构和氧化膜电子结构直接影响了金属材料化学腐蚀性能及其机理，它们对金属材料腐蚀性能及其机理起到了关键作用。

3 金属材料的价电子和氧化膜电子结构

金属材料的价电子结构和氧化膜电子结构可以分别通过紫外光电子能谱 (UPS) 和X射线光电子能谱 (XPS) 进行表征[14-17]。结合金属材料化学成分和不同化学成分的价电子结构以及不同化学成分价电子之间的交互作用，通过UPS可以得到金属材料价电子的能态密度分布、不同能态价电子的结合能及其权重、Fermi能级和表面功函数等参量。通过XPS能够得到氧化膜的化学成分和不同元素的原子分数、原子或者不同价态离子的结合能。通过XPS的Ar^+溅射技术可以获得上述氧化膜的信息沿着氧化膜的纵向分布规律，即氧化膜电子结构的形成过程，也能够获得氧化膜中离子结合能的化学位移沿着氧化膜截面的分布规律[18,19]。金属材料的UPS和氧化膜的XPS分析请详见相关的文献[14-19]。图1a，2a和3a分别

为纳米晶的工业纯铁 (BNII)、304 不锈钢 (BN-SS304) 和工业纯铝 (BN-Al) 室温时的 UPS；图 1b，2b 和 3b 分别为普通晶粒的工业纯铁 (CPII)、304 不锈钢 (CP-SS304) 和工业纯铝 (CP-Al) 的 UPS[14-16]。图 1~3 中，不同金属材料的 UPS 能谱分峰是根据金属材料中含有的化学成分和不同原子的价电子结构及其相互作用情况确定，具体的分峰细节、每个峰的物理意义以及每个价电子峰的结合能和权重等结果请详见相关文献[14-16]，这里不再赘述。

从 BNII 和 CPII，BN-SS304 和 CP-SS304 及 BN-Al 和 CP-Al 的 UPS 对比分析可以看出，上述 3 种纳米晶金属材料的价电子结合能大于或者等于相应的普通粗晶材料价电子结合能，高能态价电子的权重大于或者等于相应普通粗晶材料的高能态价电子的权重，低能态价电子的权重低于或者等于相应普通粗晶材料的高能态价电子的权重，表面功函数分别大于相应的普通粗晶材料的表面功函数。根据表面功函数的定义，价电子离开金属表面的阻力与表面功函数成正比[20-22]。金属材料的耐腐蚀阻力与其低能态价电子的权重和氧化膜中腐蚀性离子的原子分数成反比，与金属材料低能态价电子结合能、功函数和氧化膜中离子的结合能成正比。因此，上述 3 种纳米晶和相应普通粗晶材料的 UPS 结果表明，3 种纳米晶金属材料中金属原子参与电化学或者化学反应的价电子 (低能态) 化学稳定性优于相应普通粗晶材料的低能态价电子。这是从金属材料价电子结构和金属表面功函数角度理解上述 3 种纳米晶金属材料耐腐蚀性能的提高。虽然人们已经利用扫描 Kelvin 探针和其他探针技术测量金属和氧化膜的表面功函数，但是，这些测量和表征方法均在空气中进行，由于金属材料和氧化膜的表面功函数与表面状态 (表面吸附的杂质、表面粗糙度和成分分布等) 有关，这些表征方法难以测量金属材料和氧化膜的本征表面功函数[23,24]。通过 Ar^+ 溅射技术，UPS 在真空状态下测量金属材料清洁表面的功函数具有更高的可信度。

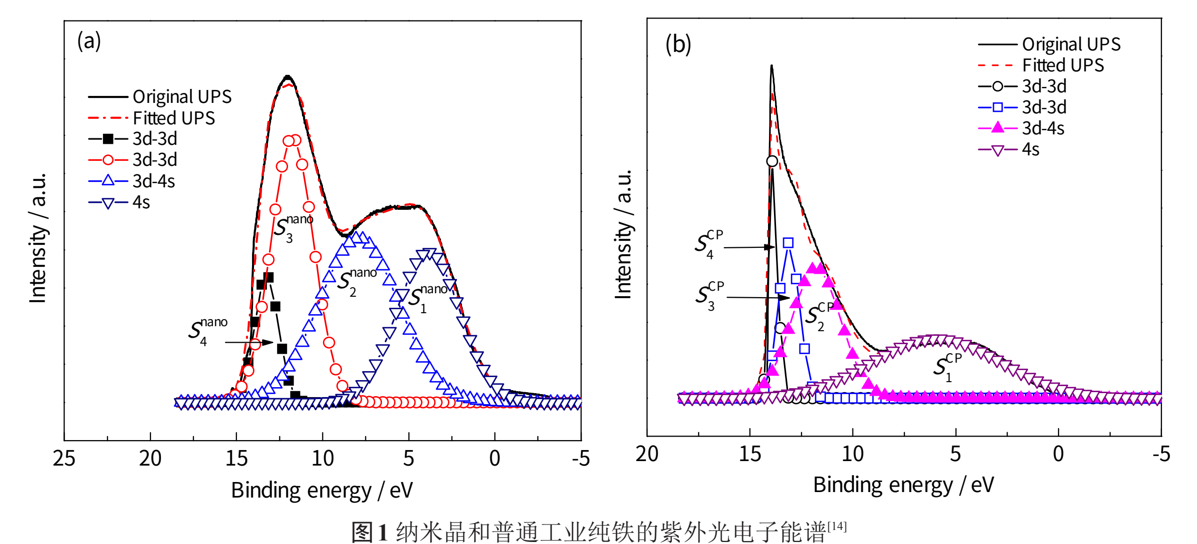


图 1 纳米晶和普通工业纯铁的紫外光电子能谱[14]

Fig.1 Ultraviolet photoelectron spectroscopies of BNII (a) and CPII (b)[14]

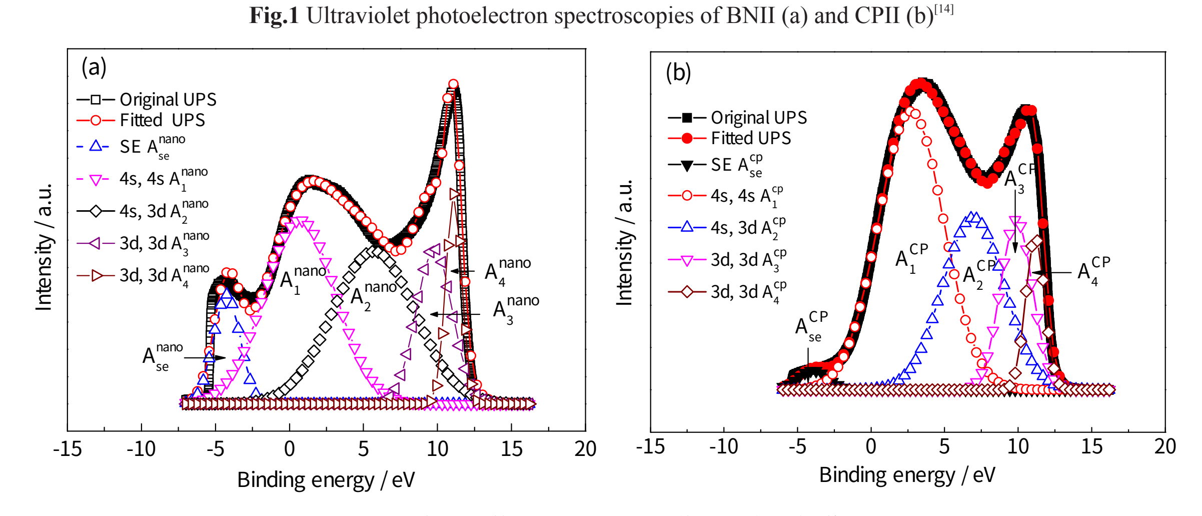
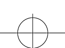


图 2 纳米晶和普通 304 不锈钢的紫外光电子能谱[15]

Fig.2 Ultraviolet photoelectron spectroscopies of BN-SS304 (a) and CP-SS304 (b) (SE: secondary electron)[15]



金属材料电化学和化学腐蚀过程中，氧化膜的存在几乎不可避免，而且某些情况下对腐蚀性能起到关键作用。因此，无论是电化学还是化学腐蚀，氧化膜的表征和分析几乎是不可缺少的。人们通常利用电化学方法、各种探针技术分析氧化膜形貌、成分以及其他信息。人们习惯于利用氧化膜的电学性能(电荷转移电阻、容抗和感抗及氧化膜的半导体类型等) 和形貌 (如厚度和致密性等) 理解金属材料的腐蚀性能及其机理。实际上，从氧化膜电子结构与金属材料性能的关系角度来讲，表面氧化膜的电子结构直接影响了金属材料的腐蚀性能及其机理[25-27]。因此，研究金属材料腐蚀表面氧化膜的电子结构十分必要。通常的氧化膜XPS表征中，人们一般注重了解氧化膜的元素成分，特别是离子的种类和价态[28]。然而，通过氧化膜的XPS表征，能够获得氧化膜中不同离子的结合能、离子的原子分数和氧化膜价带谱随Ar^+溅射变化的纵向分布规律，即氧化膜在腐蚀过程的形成规律[18,19]。图4a和b分别为纳米和普通晶粒的304不锈钢在0.5 mol/L盐酸溶液中室温浸泡30 d的腐蚀形貌。纳米晶304不锈钢表面虽然无明显致密的氧化膜覆盖，但是表面几乎无点腐蚀发生，而普通晶粒的304不锈钢已经腐蚀得‘千疮百孔’。图4表明纳米晶304不锈钢具有良好的耐局部腐蚀能力。图5a和b分别为纳米与普通晶粒的工业纯铝在0.25 mol/L HCl溶液中室温浸泡9 d后的腐蚀形貌[16]。与图4结果类似，图5中纳米晶工业纯铝表面虽然存在局部腐蚀，但与普通工业纯铝相比，耐局部腐蚀能力显著提高。同样，纳米晶工业纯铝表面不存在明显的致密的氧化膜。因此，纳米晶304不锈钢和工业纯铝的耐腐蚀性能提高不仅与氧化膜有关，也与金属材料本身有关。图6为纳米和普通晶粒的304不锈钢在0.5 mol/L盐酸溶液中室温浸泡30 d后，氧化膜中Cl^- 2p3/2和Cl^- 2p1/2的结合能和Cl^-的原子分数随Ar^+溅射时间的变化规律[15]。图7为纳米和普通晶粒的工业纯铝在0.25 mol/L盐酸溶液中室温浸泡9 d，氧化膜中Cl^-2p3/2的结合能和Cl^-的原子分数随Ar^+溅射时间的变化规律[16]。给出图6和7的主要原因是金属材料的局部腐蚀与腐

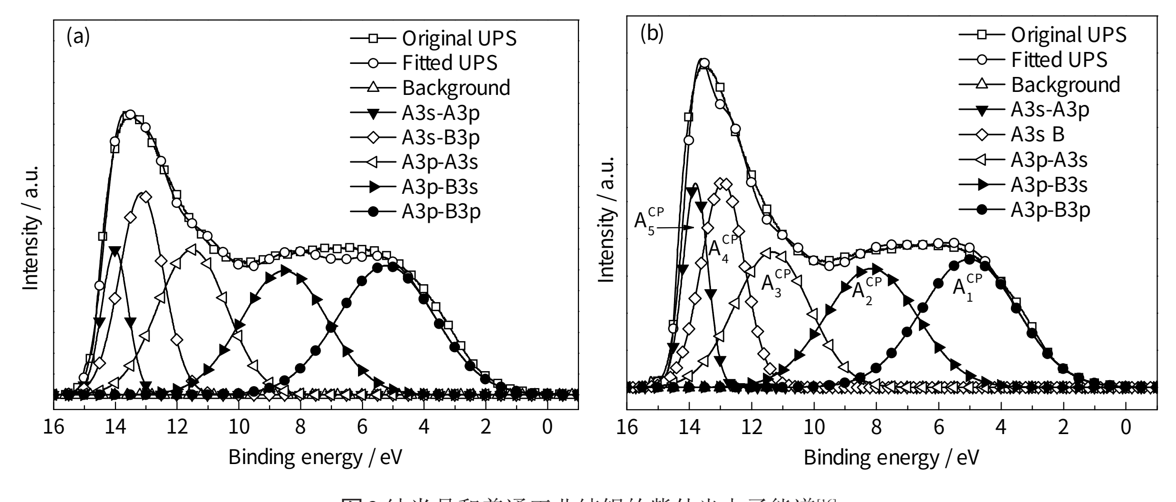


图3 纳米晶和普通工业纯铝的紫外光电子能谱[16]

Fig.3 Ultraviolet photoelectron spectroscopies of BN-Al (a) and CP-Al (b)[16]

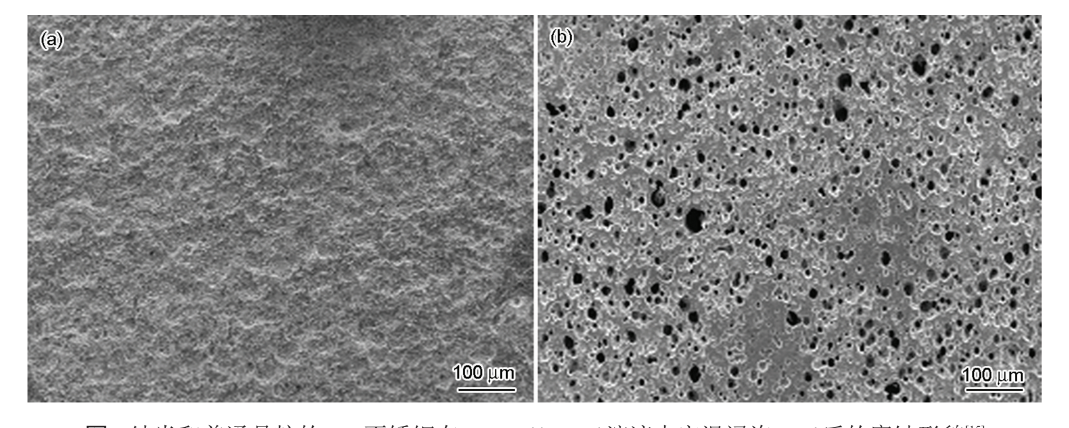


图4 纳米和普通晶粒的304不锈钢在0.5 mol/L HCl溶液中室温浸泡30 d后的腐蚀形貌[15]

Fig.4 SEM images of corroded surfaces of BN-SS304 (a) and CP-SS304 (b) after 30 d immersion in 0.5 mol/L HCl solution at room temperature[15]

蚀表面Cl^-吸附及其化学活性有关，本文的第4部分将对此进行深入分析。另外，由于氧化膜中或多或少存在空隙和缺陷，氧化膜会吸附空气中的O_2。氧化膜越疏松和多孔，吸附空气中O_2的原子含量越多。因此，通过XPS分析，计算氧化膜中O^0的原子分数，可以定量地理解氧化膜的致密程度[19]。

4 金属材料腐蚀性能与其价电子结构和氧化膜电子结构之间的关系

本课题组开展了纳米和普通晶粒的304不锈钢在空气中高温氧化 (室温至900 ℃升温阶段和

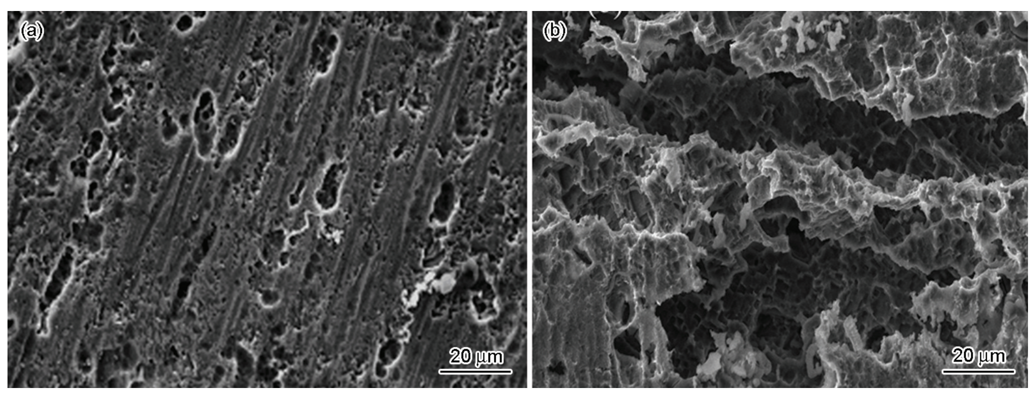


图5 纳米和普通晶粒的工业纯铝在0.25 mol/L HCl溶液中室温浸泡9 d后的腐蚀形貌[16]

Fig.5 SEM images of corroded surfaces of BN-Al (a) and CP-Al (b) after 9 d immersion in 0.25 mol/L HCl solution at room temperature[16]

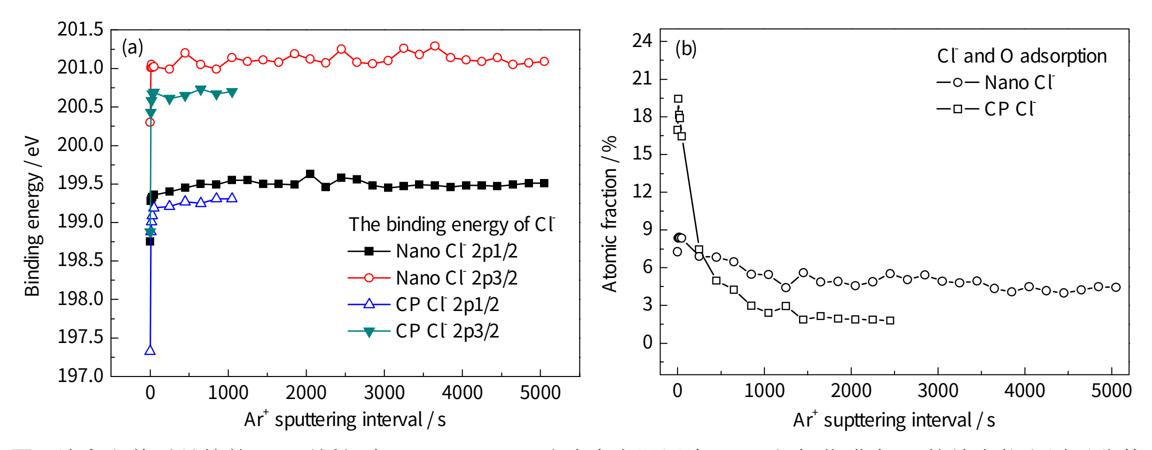


图6 纳米和普通晶粒的304不锈钢在0.5 mol/L HCl 溶液中室温浸泡30 d后，氧化膜中Cl^-的结合能和原子分数沿氧化膜的截面分布规律[15]

Fig.6 Binding energy (a) and atomic fraction (b) of Cl^- in the oxide films formed on of BN-SS304 and CP-SS304 after 30 d immersion in 0.5 mol/L HCl solution at room temperature[15]

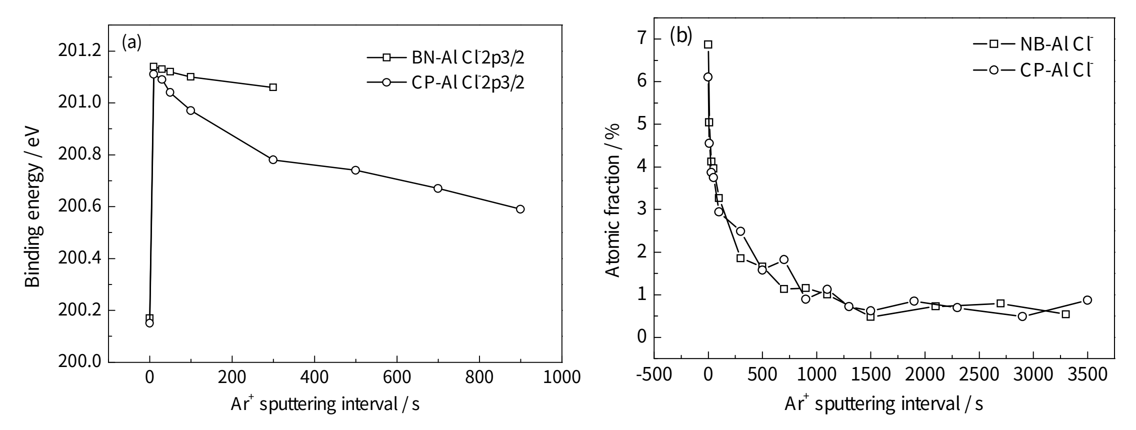
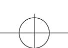


图7 纳米和普通晶粒的工业纯铝在0.25 mol/L HCl溶液中室温浸泡9 d后，氧化膜中Cl^-的结合能和原子分数沿氧化膜的截面分布规律[16]

Fig.7 Binding energy (a) and atomic fraction (b) of Cl^- in the oxide films formed on BN-Al and CP-Al after 9 d immersion in 0.25 mol/L HCl solution at room temperature[16]

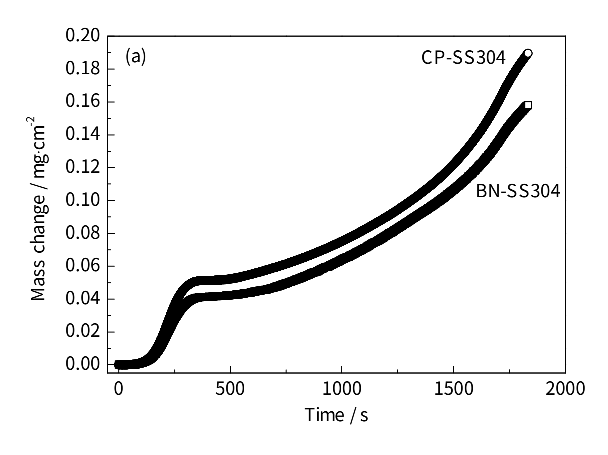


900 ℃/24 h恒温氧化阶段) 的研究工作。对于纳米晶金属材料抗高温氧化性能提高，通常的理解是纳米晶金属材料晶界多，初始氧化过程中，易氧化元素 (如Al或者Cr) 快速扩散到金属表面，形成致密氧化膜的速度快于相应的普通粗晶金属材料，导致后续的恒温或者循环氧化过程中纳米晶金属材料抗高温氧化性能提高[29-31]。上述观点的逻辑关系并没有错。但是，上述观点成立的前提是能够给出纳米晶金属材料的易氧化元素扩散速度高于相应普通粗晶金属材料和氧化初始阶段快速形成致密氧化膜的实验结果。然而，多数作者只给出恒温氧化阶段的氧化动力学曲线，并没有给出初始氧化阶段的氧化动力学曲线、Cr或者Al的扩散速度和表面Al或者Cr原子的百分含量。因此，上述观点只是符合逻辑关系，其合理性值得进一步考证。本文作者发现，纳米晶304不锈钢空气中升温阶段和恒温氧化阶段的氧化速度都低于普通304不锈钢，如图8所示。图8a表明纳米晶304不锈钢在升温阶段形成氧化膜的速度低于普通304不锈钢，没有出现Cr快速扩散和表面快速形成氧化膜的现象[17]。本文作者认为，纳米晶304不锈钢低能态价电子的态密度低于普通304不锈钢，而高能态价电子的态密度高于普通304不锈钢，纳米晶304不锈钢参与化学腐蚀的价电子(低能态) 权重低于普通304不锈钢是导致纳米晶304不锈钢抗高温氧化的本征因素之一。纳米和普通晶粒的304不锈钢不同温度 (80~500 ℃) 的UPS实验结果支持这一观点[17]。对于图4和5，纳米晶金属材料的均匀腐蚀和局部腐蚀阻力的提高与金属材料本身和氧化膜有关。从金属腐蚀本征过程来讲，金属材料本身方面，耐均匀腐蚀性能的提高与金属材料参与化学反应的价电子结合能及其权重和氧化膜化学稳定性有关；金属材料的耐局部腐蚀阻力除了与上述因素有关外，还与氧化膜表面引起局部腐蚀的离子的吸附和化学活性有关。

对于金属材料耐蚀性 (均匀和局部) 的提高，人们通常给出的解释是腐蚀电流密度减少、腐蚀电位变得更正、极化和电荷转移电阻变大、点蚀电位更正、致钝电流密度减少、钝化电流密度减少和氧化膜的致密度提高等等。实际上，这些实验事实是金属材料耐腐蚀的具体表现，而不是耐腐蚀的原因。电化学方法只是表征腐蚀结果和动力学过程，难以从金属材料本身、介质和氧化膜微观结构以及氧化膜与腐蚀介质的交互作用角度理解金属腐蚀性能提高或者恶化的本征原因。从原子尺度和金属材料腐蚀本征过程来讲，金属材料耐腐蚀是由于金属材料本身低能态价电子的权重降低和结合能增加、表面功函数增加、氧化膜化学稳定性增强 (金属离子的结合能增加)、具有侵蚀性离子的原子分数降低和结合能增加。国内学者已经开始关注并根据本文作者的观点开展了金属腐蚀的相关研究工作[32]。从本文作者近期的工作来看，这种观点具有一定范围的普适性。

5 金属材料腐蚀的本征参量

材料科学研究中，人们习惯于研究晶粒尺寸、相和化学成分、温度及其他微观参量 (残余应力和织构等) 对金属材料相关性能的影响及其机理，对于金属材料的腐蚀性能也不例外。例如，人们开展了大量工作研究金属材料晶粒尺寸对腐蚀性能的影响。很多的实验结果[33-35]表明，金属材料的耐腐蚀性能不随着晶粒尺寸的减少一直提高或者恶化。对其他参量，如相、化学成分和残余应力也是如此[36-39]。本文作者认为，这是由于传统的金属材料微观结构参量不是腐蚀性能的本征参量。例如晶粒尺寸，具有相同晶粒尺寸同一材质的金属材料可通过不同方式获



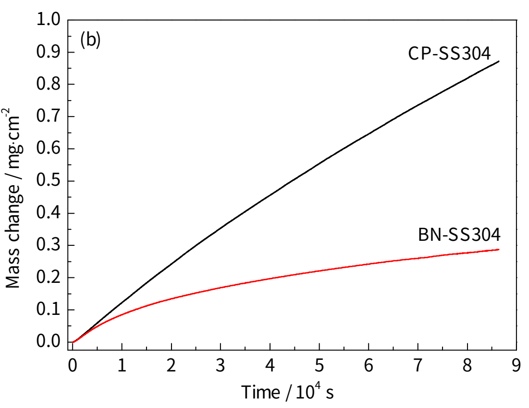


图8 纳米和普通晶粒的304不锈钢在空气中室温至900 ℃阶段以及900 ℃恒温24 h的氧化动力学曲线[17]

Fig.8 Oxidation kinetics curves of BN-SS304 and CP-SS304 during heating stage from 25 ℃ to 900 ℃ (a) and isothermal oxidation at 900 ℃ (b) in air[17]

得，而通过不同方式获得的同一材质的金属材料腐蚀性能不可能相同，晶粒尺寸的大小不能直接影响或者决定腐蚀性能及其微观过程。例如，有的金属材料纳米化后耐蚀性能提高，有的金属材料纳米化后耐蚀性能降低或者基本不变。有的金属材料随相和成分以及加工参数的变化，耐腐蚀阻力会出现波动情况。因此，传统材料微观结构参量与腐蚀性能之间难以建立起一致性的变化关系 (耐蚀性能随微观结构参量的连续变化一直提高或者恶化)。虽然在某些情况下，传统的金属材料微观结构参量与耐蚀性能之间可能具有一致性关系，但这种关系不具备普适性，不可能外推和类推到其他情况。导致这一结果的关键原因在于，传统的金属材料微观结构参量不是腐蚀性能的本征参量，这些参量不能直接决定电化学或者化学腐蚀微观过程。从本文第二至第四部分可以看出，金属材料腐蚀性能的本征参量应该是直接影响金属原子价电子与腐蚀介质中离子的价电子交换、离子在氧化膜中输运和氧化膜的电子结构 (决定氧化膜的化学稳定性) 的微观结构参量，金属材料的耐蚀性能将会随这些本征的微观结构参量连续变化而一直提高或者恶化。因此，金属材料价电子的能态密度分布、不同能态价电子的结合能及其权重、功函数、氧化膜的电子结构 (决定氧化膜的化学稳定性)、氧化膜中引起局部腐蚀离子 (如F^-，Cl^-和Br^-等) 的原子分数及其结合能为金属材料腐蚀性能的本征参量。其中，氧化膜中腐蚀离子 (如F^-，Cl^-和Br^-等) 的原子分数及其结合能为局部腐蚀的本征参量，其他参量为均匀腐蚀和局部腐蚀共同的本征参量。随着腐蚀科学的进步与发展，可能会发现上述参量以外的其他参量为金属材料腐蚀的本征参量。

6 结论

金属材料价电子的能态密度分布、不同能态价电子的结合能及其权重、功函数、氧化膜的电子结构 (决定氧化膜的化学稳定性)、氧化膜中引起局部腐蚀离子的原子分数及其结合能为金属材料腐蚀性能的本征参量。研究与金属材料腐蚀性能有关的本征参数与腐蚀性能之间的关系，以及传统的材料微观结构参量和材料加工与处理的相关参量与腐蚀性能本征参量之间的关系，对于理解和预测金属材料腐蚀性能及其机理具有理论和实际应用的双重意义。

参考文献

[1] Williams D E, Newman R C, Song Q, et al. Passivity breakdown and pitting corrosion of binary alloys [J]. Nature, 1991, 350: 216

[2] Ras M H, Pistorius P C. Possible mechanisms for the improvement by vanadium of the pitting corrosion resistance of 18% chromium ferritic stainless steel [J]. Corros. Sci., 2002, 44: 2479

[3] Gahari M, Krouse D, Laycock N, et al. Synchrotron X-ray radiography studies of pitting corrosion of stainless steel: Extraction of pit propagation parameters [J]. Corros. Sci., 2015, 100: 23

[4] Hao J L, Gao Y J, Dong Z H. Effects of siloxane sulfide and cerium salt complex conversion film on corrosion resistance of aluminum alloy [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2015, 35(6): 525
(郝敬丽, 高永晶, 董泽华. 硅氧烷硫化物与铈盐复合膜对铝合金耐点蚀能力的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(6): 525)

[5] Renner F U, Stierle A, Dosch H, et al. Initial corrosion observed on the atomic scale [J]. Nature, 2006, 439: 707

[6] Punckt C, Bolscher M, Rotermund H H, et al. Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a phenomenon [J]. Science, 2004, 305: 1133

[7] Martin F A, Bataillon C, Cousty J. *In situ* AFM detection of pit onset location on a 304L stainless steel [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 84

[8] Neil B, Gerald H M, Frederick S P. Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals [M]. London: Cambridge University Press and Higher Education Press, 2010

[9] Wang P, Deng S J, He Y D, et al. Oxidation and hot corrosion behavior of Al_2O_3/YSZ coatings prepared by cathode plasma electrolytic deposition [J]. Corros. Sci., 2016, 109: 13

[10] Ras M H, Pistorius P C. Possible mechanisms for the improvement by vanadium of the pitting corrosion resistance of 18% chromium ferritic stainless steel [J]. Corros. Sci., 2002, 44: 2479

[11] Liu Z H, Qi Q, Yan Y J, et al. Effect of residual phase and grain size on corrosion resistance of SiC ceramics in mixed HF-HNO_3 acid solution [J]. J. Inorg. Mater., 2016, 31(6): 661

[12] Jiang D M, Liu Y, Liang S, et al. The effect of non-isothermal aging on the strength and corrosion behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloy [J]. J. Alloy. Compd., 2016, 681: 57

[13] Saeed A, Khan Z A, Nazir M H. Time dependent surface corrosion analysis and modeling of automotive steel under a simplistic model of variations in environmental parameters [J]. Mater. Chem. Phys., 2016, 178: 65

[14] Wang S G, Sun M, Long K. The electrochemical corrosion of bulk nanocrystalline ingot iron in HCl solutions with different concentrations [J]. Mater. Chem. Phys., 2011, 127: 459

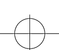
[15] Wang S G, Sun M, Long K. The enhanced even and pitting corrosion resistances of bulk nanocrystalline steel in HCl solution [J]. Steel Res. Int., 2012, 83: 800

[16] Wang S G, Huang Y J, Han H B, et al. The electrochemical corrosion characterization of bulk nanocrystalline aluminium by X-ray photoelectron spectroscopy and ultra-violet photoelectron spectroscopy [J]. J. Electroanal. Chem., 2014, 724: 95

[17] Wang S G, Sun M, Han H B, et al. The high-temperature oxidation of bulk nanocrystalline 304 stainless steel in air [J]. Corros. Sci., 2013, 72: 64

[18] Wang S G, Huang Y J, Sun M, et al. The electrochemical corrosion of bulk nanocrystalline aluminum in acidic sodium sulfate solutions at room temperature [J]. J. Phys. Chem., 2015, 119C: 9851

[19] Wang S G, Sun M, Long K, et al. The electronic structure characterization of oxide film on bulk nanocrystalline 304 stainless steel



in hydrochloric acid solution [J]. Electrochim. Acta, 2013, 112: 371

[20] Li W, Li D Y. Variations of work function and corrosion behaviors of deformed copper surfaces [J]. Appl. Surf. Sci., 2004, 240: 388

[21] Li W, Li D Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior [J]. Acta Mater., 2006, 54: 445

[22] Chen C, Li D Y, Shang C J. Nanocrystallization of aluminized surface of carbon steel for enhanced resistances to corrosion and corrosive wear [J]. Electrochim. Acta, 2009, 55: 118

[23] Xu P, Zhang C, Wang W, et al. Pitting mechanism in a stainless steel-reinforced Fe-based amorphous coating [J]. Electrochim. Acta, 2016, 206: 61

[24] Otero M, Lener G, Trincavelli J, et al. New kinetic insight into the spontaneous oxidation process of lithiumin air by EPMS [J]. Appl. Surf. Sci., 2016, 383: 64

[25] Li N, Li Y, Wang S G, et al. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystallized bulk 304 stainless steel [J]. Electrochim. Acta, 2006, 52: 760

[26] Chimi Y, Kitsunai Y, Kasahara S, et al. Correlation between locally deformed strcture and oxide film properties in austenitic stainless steel irradiated with neutrons [J]. J. Nucl. Mater., 2016, 475: 71

[27] Idczak K, Idczak R, Konieczny R. An investigation of the corrosion of polycrystalline iron by XPS, TMS and CEMS [J]. Physica B, 2016, 491: 37

[28] Si J J, Chen X H, Cai Y H, et al. Corrosion behavior of Cr-based bulk metallic glasses in hydrochloric acid solutions [J]. Corros. Sci., 2016, 107: 123

[29] Huang Z, Peng X, Xu C, et al. Effect of alloy nanocrystallization and Cr distribution on the development of a chromia scale [J]. J. Electrochem. Soc., 2009, 156: 95

[30] Merz M D. Oxidation resistance of fine-grained sputter-deposited 304 stainless steel [J]. Metall. Trans., 1979, A10: 71

[31] Goedjen J G, Shores D A. The effect of alloy size on the transient oxidation behavior of an alumina-forming alloy [J]. Oxid. Met., 1992, 37: 125

[32] Zhang B, Liu L, Li T S, et al. Adsorption and diffusion behavior of Cl^- on sputtering Fe-20Cr nanocrystalline thin film in acid solution (pH=2) [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2015, 31: 1198

[33] Zhang L, Chen Y, Wan Q L, et al. Electrochemical corrosion behaviors of straight WC-Co alloys: Exclusive variation in grain sizes and aggressive media [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2016, 57: 70

[34] Meng G Z, Li Y, Shao Y W, et al. Effect of microstructures on corrosion behavior of nickel coating: (II) Competitive effect of grain size and twins density on corrosion behavior [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2016, 32(5): 465

[35] Lv J L, Liang T X, Wang C, et al. Effect of ultrafine grain on tensile behaviour and corrosion resistance of the duplex stainless steel [J]. Mater. Sci. Eng., 2016, 62C: 558

[36] Balusamy T, Sankar Narayanan T S N, Ravichandran K, et al. Influence of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel [J]. Corros. Sci., 2013, 74: 332

[37] Balusamy T, Satendra K, Sankara Narayanan T S N. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 3826

[38] Chen T, John H, Xu J, et al. Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718.Part 1: Effect of machine hammer peening [J]. Corros. Sci., 2013, 77: 230

[39] Zhang L, Zhang Y K, Lu J Z, et al. Effects of laser shock processing on electrochemical corrosion resistance of ANSI 304 stainless steel weldments after cavitation erosion [J]. Corros. Sci., 2013, 66: 5

